

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Yoshifumi MAGARI et al.

Serial Number: Not Assigned

Group Art. Unit: Not Assigned

Filed: July 24, 2003

Examiner: Not Assigned

For: NICKEL METAL HYDRIDE STORAGE BATTERY

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

July 24, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-215203, filed July 24, 2002

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. SNY-035
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093
KTK/jbf

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-215203

[ST.10/C]:

[JP2002-215203]

出 願 人

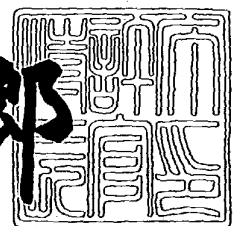
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2003年 7月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3052289

【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1020020

【提出日】 平成14年 7月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 曲 佳文

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 田中 忠佳

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 秋田 宏之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 新山 克彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 船橋 淳浩

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 能間 俊之

【特許出願人】

【識別番号】 000001889
【氏名又は名称】 三洋電機株式会社
【代表者】 桑野 幸徳

【代理人】

【識別番号】 100087572
【弁理士】
【氏名又は名称】 松川 克明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009656
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9401514

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ニッケル・水素蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケルを活物質とする正極と、アルミニウムを含む水素吸蔵合金を活物質とする負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備えたニッケル・水素蓄電池において、上記の負極にアルミニウムと錯体を形成する錯形成剤が添加されていることを特徴とするニッケル・水素蓄電池。

【請求項2】 請求項1に記載したニッケル・水素蓄電池において、上記のアルミニウムと錯体を形成する錯形成剤が、芳香族カルボン酸であることを特徴とするニッケル・水素蓄電池。

【請求項3】 請求項1又は2に記載したニッケル・水素蓄電池において、上記の正極の表面に、カルシウム、ストロンチウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、ビスマスから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物又は酸化物を含む層が形成されていることを特徴とするニッケル・水素蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、電池容器内に、水酸化ニッケルを活物質とする正極と、水素吸蔵合金を活物質とする負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備えたニッケル・水素蓄電池に係り、特に、負極における水素吸蔵合金がアルミニウムを含む場合において、充放電によって水素吸蔵合金からアルミニウムが溶出して正極等に析出するのを抑制するようにした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯用機器や電気自動車等においてアルカリ蓄電池が利用されており、このようなアルカリ蓄電池としては、ニッケル-カドミウム蓄電池に比べ、高容量であり、環境安全性にも優れている点から、負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池が広く利用されるようになった。

【0003】

ここで、このようなニッケル・水素蓄電池において、充放電を繰り返すと、上記の負極に用いた水素吸蔵合金中における一部の金属がアルカリ電解液中に金属イオンとなって溶出し、この金属イオンがセパレータに析出してセパレータの絶縁性が低下したり、正極に析出して、自己放電が生じたり、放電容量が低下したり、高率放電特性が低下するという問題があった。

【0004】

このため、近年においては、特開平7-335245号公報等に示されるように、水素吸蔵合金からアルカリ電解液中に溶出する金属イオンと錯体を形成する錯形成剤及びアミンをアルカリ電解液中に添加させるようにしたものが提案されている。

【0005】

しかし、このように水素吸蔵合金から溶出する金属イオンと錯体を形成する錯形成剤等をアルカリ電解液中に添加させた場合においても、上記の金属イオンを確実に捕獲して錯体を形成することは困難であり、依然として、この金属イオンがセパレータに析出してセパレータの絶縁性が低下したり、正極に析出して、自己放電が生じたり、放電容量が低下したり、高率放電特性が低下するという問題があり、特に、アルミニウムを含む水素吸蔵合金を用いた場合には、溶出したアルミニウムイオンが正極に析出して、自己放電が生じたり、放電容量が低下したり、高率放電特性が低下するという問題があった。

【0006】

また、上記のように錯形成剤をアルカリ電解液中に添加させると、この錯形成剤が不純物イオンとなり、この不純物イオンが正極と負極との間などを移動して自己放電が生じるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、水酸化ニッケルを活物質とする正極と、水素吸蔵合金を活物質とする負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備えたニッケル・水素蓄電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、特に、負極にアルミニウムを含む水素吸蔵合金を用いた場合において、充放電を繰り返して行

った際に、アルカリ電解液中にイオンとなって溶出するアルミニウムイオンを効率よく捕獲できるようにし、アルミニウムイオンが正極に析出して、自己放電が生じたり、放電容量が低下したり、高率放電特性が低下するのを十分に抑制できるようにすると共に、錯形成剤がアルカリ電解液中において不純物イオンとなって正極と負極との間などを移動して、自己放電が生じるのも抑制することを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

この発明におけるニッケル・水素蓄電池においては、上記のような課題を解決するため、水酸化ニッケルを活性物質とする正極と、アルミニウムを含む水素吸蔵合金を活性物質とする負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備えたニッケル・水素蓄電池において、上記の負極にアルミニウムと錯体を形成する錯形成剤を添加させるようにしたのである。

【0009】

そして、この発明におけるニッケル・水素蓄電池のように、アルミニウムを含む水素吸蔵合金を用いた負極に、アルミニウムと錯体を形成する錯形成剤を添加すると、充放電によって水素吸蔵合金中におけるアルミニウムがイオンとなってアルカリ電解液中に溶出する際に、このアルミニウムイオンが負極に添加された錯形成剤に効率よく捕獲されて、錯体が形成されるようになる。この結果、アルミニウムイオンが正極側に移動して正極に析出するのが十分に抑制され、自己放電が生じたり、放電容量が低下したり、高率放電特性が低下するのが非常に少なくなる。なお、上記のようにアルミニウムと錯体を形成する錯形成剤を負極に添加させる場合、負極の表面において水素吸蔵合金中におけるアルミニウムが溶出するのを効率よく捕獲するため、上記の錯形成剤を負極の表面に付与することが好ましい。

【0010】

また、上記のようにアルミニウムと錯体を形成する錯形成剤を負極に添加させると、この錯形成剤をアルカリ電解液に添加させた場合のように、錯形成剤がアルカリ電解液中において不純物イオンとなって正極と負極との間などを移動する

のが抑制され、この不純物イオンによる自己放電も抑制されるようになる。

【0011】

ここで、アルミニウムと錯体を形成する上記の錯形成剤としては、例えば、芳香族カルボン酸、アミノポリカルボン酸等を用いることができ、芳香族カルボン酸としては、例えば、クロモトロープ酸、スルホサリチル酸等を用いることができ、またアミノポリカルボン酸としては、例えば、trans-シクロヘキサン-1, 2-ジアミンテトラ酢酸 (CDTA) 等を用いることができる。

【0012】

ここで、上記のような錯形成剤は酸素により酸化されやすく、この酸化によって生じる炭酸イオンや硝酸イオン等により自己放電特性や高率放電特性が低下するおそれがある。そして、このように錯形成剤が酸素により酸化されて自己放電特性や高率放電特性が低下するのを防止するためには、請求項3に示すように、水酸化ニッケルを活物質とする正極の表面に、カルシウム、ストロンチウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、ビスマスから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物又は酸化物を含む層を形成し、充電時に正極において酸素が発生するのを抑制することが好ましく、特に、正極において酸素が発生するのを十分に抑制するためには、イットリウムの水酸化物又は酸化物の層を設けることが好ましい。

【0013】

また、上記のような錯形成剤の酸化によって生じる硝酸イオン等がアルカリ電解液に溶出し、このイオンが正極と負極との間等を移動して自己放電が生じるおそれがあるため、上記のセパレータとして、スルホン化処理されたセパレータを用い、このセパレータによって上記のような不純物イオンを捕獲させるようにすることが好ましい。

【0014】

【実施例】

以下、この発明におけるニッケル・水素蓄電池のように、アルミニウムを含む水素吸蔵合金を用いた負極に、アルミニウムと錯体を形成する錯形成剤を添加させると、充放電を繰り返して行った場合においても、アルミニウムイオンが正極

側に移動して析出するのが十分に抑制されて、放電容量の低下、自己放電特性の低下及び高率放電特性の低下が抑制されることを、実験に基づいて具体的に説明する。

【0015】

この実験においては、容量が約1000mAhで、図1に示すような円筒型のニッケル・水素蓄電池を製造するようにした。

【0016】

ここで、この実験においては、負極の活物質となる水素吸蔵合金として、希土類元素の混合物(LaとCeとPrとNdとが25:50:6:19の重量比)であるミッシュメタル(Mm)とNiとCoとAlとMnとからなる $MmNi_{3.2}Co_{1.0}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ の組成になった平均粒径が約50 μm の水素吸蔵合金粒子を用いた。

【0017】

そして、負極を製造するにあたっては、上記の水素吸蔵合金粒子100重量部に対して、結着剤のポリエチレンオキシドを1.0重量部の割合で加えると共にこれに少量の水を加え、これらを均一に混合させてペーストを調製した。次いで、このペーストを鉄にニッケルめっきを施したパンチングメタルからなる電極芯体の両面に均一に塗布し、これを乾燥させて、上記の水素吸蔵合金粒子が結着剤によって電極芯体に両面に付着された負極を製造した。

【0018】

また、正極を製造するにあたっては、硝酸コバルトと硝酸亜鉛とを加えた硝酸ニッケル水溶液を、多孔度85%のニッケル焼結基板に化学含浸法により含浸させて、コバルトと亜鉛とを含む水酸化ニッケルからなる正極活物質を上記のニッケル焼結基板に充填させた。次いで、上記のニッケル焼結基板を3重量%の硝酸イットリウム水溶液中に浸漬させ、さらに、このニッケル焼結基板を80℃になった25重量%の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬させ、ニッケル焼結基板に充填された上記の正極活物質の上に水酸化イットリウムの被覆層が形成された正極を製造した。

【0019】

また、セパレータとしては、ポリオレフィン製の不織布を使用し、アルカリ電解液としては、30重量%の水酸化カリウム水溶液を使用した。

【0020】

また、上記のニッケル・水素蓄電池を製造するにあたっては、図1に示すように、上記の正極1と負極2との間にセパレータ3を介在させてスパイラル状に巻き取り、これを負極缶4内に収容させた後、負極缶4内に上記のアルカリ電解液を注液して封口し、正極1を正極リード5を介して封口蓋6に接続させると共に、負極2を負極リード7を介して負極缶4に接続させ、負極缶4と封口蓋6とを絶縁パッキン8により電氣的に絶縁させると共に、封口蓋6と正極外部端子9との間にコイルスプリング10を設け、電池の内圧が異常に上昇した場合は、このコイルスプリング10が圧縮されて、この電池の内部のガスが大気に放出されるようにした。

【0021】

そして、上記のように作製したニッケル・水素蓄電池を、25℃の温度条件の下で、100mAで16時間充電させた後、1000mAで1.0Vまで放電させ、これを1サイクルとして、5サイクルの充放電を繰り返して、上記のニッケル・水素蓄電池を活性化させた。

【0022】

また、このように活性化させたニッケル・水素蓄電池について、1000mAで24分間充電させ、次いで、これを10Aで2分間充電させた後、10Aで2分間放電させ、この10Aでの充放電を1サイクルとして充放電を繰り返して行った。但し、1000サイクル毎に、電池電圧が1.0Vになるまで放電させ、1000mAで24分間充電させた後、上記の場合と同様にして、10Aでの充放電を繰り返して行い、この充放電を合計2万サイクル行った。

【0023】

そして、前記のように活性化させただけで上記の充放電を行っていないサイクル前のニッケル・水素蓄電池と、上記のように2万サイクルの充放電を行ったサイクル後のニッケル・水素蓄電池とについて、それぞれの電池内における正極とセパレータとを取り出し、正極の総量に対するアルミニウムAlの含有量（重量

%)と、セバレータの総量に対するアルミニウムA1の含有量(重量%)とを求め、その結果を下記の表1に示した。

【0024】

また、上記のサイクル前のニッケル・水素蓄電池とサイクル後のニッケル・水素蓄電池とについて、それぞれ25℃の温度条件の下で、1000mAで1.2時間充電させた後、1000mAで1.0Vまで放電させて、各ニッケル・水素蓄電池における放電容量(mAh)を求め、その結果を下記の表1に示した。

【0025】

また、上記のサイクル前のニッケル・水素蓄電池とサイクル後のニッケル・水素蓄電池とについて、それぞれ25℃の温度条件の下で、500mAで1.6時間充電させた後、500mAで1.0Vまで放電させて保存前の放電容量 Q_o (mAh)を求め、次いで、それぞれ25℃の温度条件の下で、500mAで1.6時間充電させた後、45℃の温度条件の下で7日間放置し、その後、25℃の温度条件の下で、500mAで1.0Vまで放電させて保存後の放電容量 Q_a (mAh)を求め、下記の式により各ニッケル・水素蓄電池における容量維持率(%)を算出し、その結果を下記の表1に示した。

【0026】

$$\text{容量維持率}(\%) = (Q_a / Q_o) \times 100$$

【0027】

また、上記のサイクル前のニッケル・水素蓄電池とサイクル後のニッケル・水素蓄電池とについて、それぞれ25℃の温度条件の下で、1000mAで0.5時間充電させた後、20Aの高電流で放電を行い、放電開始から10秒後における各ニッケル・水素蓄電池の電圧(V)を求め、これを高率放電特性として下記の表1に示した。

【0028】

【表 1】

	Al 含有量 (重量%)		放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)	高率放電特性 (V)
	正極	セパレータ			
サイクル前	0.09	0.09	1000	80	1.015
サイクル後	0.29	0.06	800	45	0.900

【0029】

この結果、上記のように充放電を繰り返して行ったサイクル後のニッケル・水素蓄電池においては、サイクル前のニッケル・水素蓄電池に比べて、正極におけるアルミニウムの含有量が多くなっていた。

【0030】

そして、このように正極におけるアルミニウムの含有量が多くなったサイクル後のニッケル・水素蓄電池と、サイクル前のニッケル・水素蓄電池とを比較すると、サイクル後のニッケル・水素蓄電池は、サイクル前のニッケル・水素蓄電池に比べて、放電容量や自己放電に基づく容量維持率が低下すると共に、高電流で放電させた場合における電圧も低くなって高率放電特性が低下していた。

【0031】

このため、この発明におけるニッケル・水素蓄電池のように、アルミニウムを含む水素吸蔵合金を用いた負極に、アルミニウムと錯体を形成する芳香族カルボン酸等の錯形成剤を添加すると、負極の水素吸蔵合金からアルカリ電解液に溶出するアルミニウムがこの錯形成剤と錯体を形成して捕獲されるようになり、アルミニウムイオンが正極に移動して正極に析出するのが抑制されて、正極におけるアルミニウムの含有量が多くなるということがなく、放電容量や自己放電に基づく容量維持率が低下するのが抑制されると共に、高率放電特性も向上すると考えられる。

【 0 0 3 2 】

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明におけるニッケル・水素蓄電池においては、アルミニウムを含む水素吸蔵合金を用いた負極に、アルミニウムと錯体を形成する錯形成剤を添加させるようにしたため、充放電によって水素吸蔵合金中におけるアルミニウムがイオンとなってアルカリ電解液中に溶出する際に、このアルミニウムイオンが負極に添加された錯形成剤に効率よく捕獲されて錯体が形成されるようになり、アルミニウムイオンが正極側に移動して析出するのが十分に抑制され、自己放電が生じたり、放電容量が低下したり、高率放電特性が低下するのが非常に少なくなった。

【 0 0 3 3 】

また、この発明におけるニッケル・水素蓄電池のようにアルミニウムと錯体を形成する錯形成剤を負極に添加させると、この錯形成剤をアルカリ電解液に添加させた場合のように、錯形成剤がアルカリ電解液中において不純物イオンとなって正極と負極との間等を移動するのが抑制され、この不純物イオンによる自己放電も抑制されるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

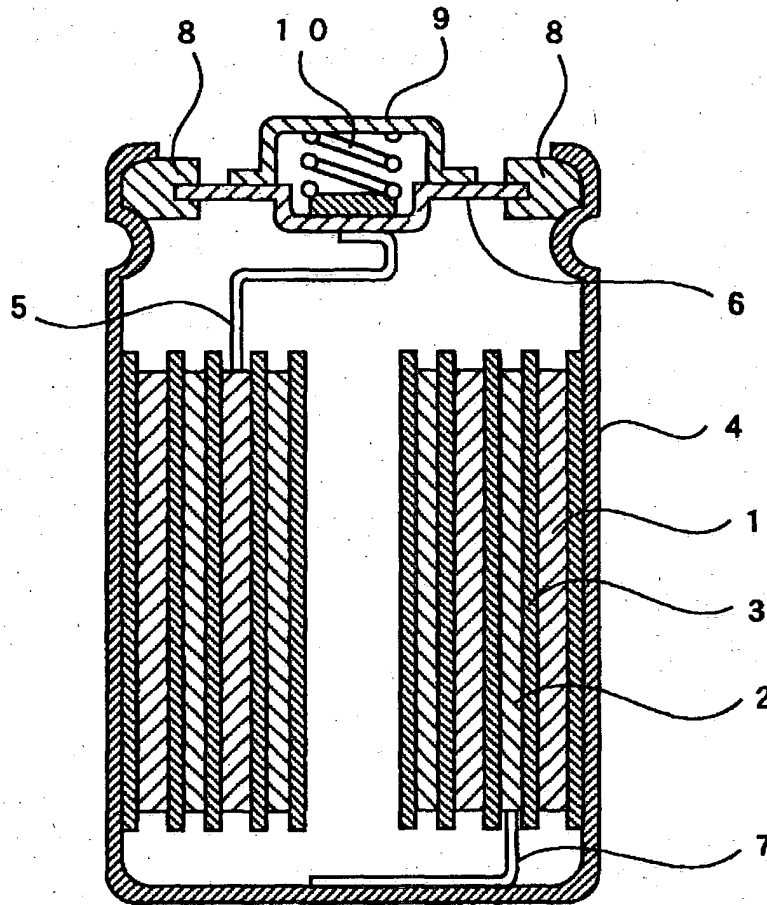
この発明の実験例において作製したアルカリ蓄電池の概略説明図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極（水素吸蔵合金電極）
- 3 セパレータ

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ニッケル・水素蓄電池の負極にアルミニウムを含む水素吸蔵合金を用いた場合において、充放電を繰り返して行った際に、アルカリ電解液中にイオンとなって溶出するアルミニウムイオンを効率よく捕獲できるようにし、アルミニウムイオンが正極に析出して、自己放電が生じたり、放電容量が低下したり、高率放電特性が低下するのを抑制すると共に、錯形成剤がアルカリ電解液中において不純物イオンとなって正極と負極との間などを移動して、自己放電特性が低下するのを抑制する。

【解決手段】 水酸化ニッケルを活物質とする正極 1 と、アルミニウムを含む水素吸蔵合金を活物質とする負極 2 と、セパレータ 3 と、アルカリ電解液とを備えたニッケル・水素蓄電池において、上記の負極にアルミニウムと錯体を形成する錯形成剤を添加させた。

【選択図】 図 1

特2002-215203

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名 三洋電機株式会社